

| | |
|-------------|---|
| Title | Theoretical Studies of Lithium-Ion Diffusion in LISICON-Type Solid Electrolytes(Digest_要約) |
| Author(s) | Fujimura, Koji |
| Citation | Kyoto University (京都大学) |
| Issue Date | 2013-09-24 |
| URL | http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k17888 |
| Right | 学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2014-09-01に公開; 許諾条件により本文は2015-10-01に公開 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Textversion | ETD |

| | | | |
|--|--|----|---------|
| 京都大学 | 博士（工 学） | 氏名 | 藤 村 幸 司 |
| 論文題目 | Theoretical Studies of Lithium-Ion Diffusion in LISICON-Type Solid Electrolytes (LISICON 系固体電解質におけるリチウムイオン拡散の理論的研究) | | |
| (論文内容の要旨) | | | |
| <p>本論文は、Li イオン固体電解質に着目し、その Li イオン伝導特性について第一原理計算を用いて解析した成果をまとめたものであって、5 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、セラミックス固体電解質の長所や要求特性について概観した後、本研究で対象とした LISICON (Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO₄) 系固体電解質に関する従来の研究報告をまとめている。その中で、LISICON 系固体電解質は 4 種類以上の元素を含み、かつ、占有されていない格子間サイトも多数存在することから、可動 Li イオンの周囲はさまざまな局所環境を取り得ることを述べている。また、実験的研究が豊富になされてきたにも関わらずそのイオン伝導機構には不明な点が多いことに触れ、本論文では量子力学に基づく理論計算を用いてイオン伝導機構を解明するとともに、高イオン伝導達成のための設計指針を確立することを目標に掲げている。</p> <p>第 2 章では、固体電解質における Li イオンの空間配置やその局所環境を解析することを目的としている。そのために、組成 Li₄GeO₄ と Li₃Zn_{0.5}GeO₄ を対象に、カチオンの占有するサイトを系統的に変更した多数のカチオン配置パターンを構築し、それらのエネルギーを第一原理計算によって評価している。計算の結果、エネルギー最小配置は報告される回折データと一致することを確認している。また、過剰 Li イオンが局所環境の異なる格子間サイトに移動することによってエネルギーが大きく変化し、特に γ 構造を有する組成 Li₃Zn_{0.5}GeO₄ において過剰 Li イオンが Ge イオンから遠い格子間サイトを占有した場合にエネルギーが安定化することを明らかにしている。そして、そのエネルギー分布に基づき、Li₄GeO₄ が規則的なカチオン配置を形成するのに対し Li₃Zn_{0.5}GeO₄ は不規則なカチオン配置を形成し易いことを示している。</p> <p>第 3 章では、先ず、組成 Li₃Zn_{0.5}GeO₄ のイオン伝導機構について、Li ジャンプのエネルギー障壁が最も低い経路を探索する手法である Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いた評価を行っている。その結果、過剰 Li が一個単独で格子間サイト間を動く格子間機構に比べ、二個の Li イオンが協調的に動く機構は大幅にエネルギー障壁が低くなることを見出している。この機構では、格子間八面体サイトの過剰 Li イオンが隣接する四面体サイトに移動すると同時に、その四面体サイトにいた Li イオンが異なる格子間八面体サイトに移動する。</p> <p>LISICON のような Li イオンがさまざまな局所環境を取り得る化合物では、それに対応した異なる種類の移動経路が多数存在するため、NEB 法によって全ての経路を網羅することは困難となる。そこで本研究では次に、前もってイオン配置や伝導機構を仮定する必要無く動的過程を模擬できる第一原理分子動力学 (FPMD) 計算を用いて固溶体 Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO₄ (0 ≤ x ≤ 1) のイオン拡散挙動を解析している。FPMD 計算で得られたイオンの平均二乗変位から拡散係数を算出できる。計算の結果、Li イオンのみサイト間の移動がみられ、他のイオンは移動しないことを確認している。FPMD 計算における温度は</p> | | | |

| | | | |
|---|---------|----|---------|
| 京都大学 | 博士（工 学） | 氏名 | 藤 村 幸 司 |
| <p>シミュレーション時間数十ピコ秒で統計的に有意な拡散係数が得られる 1200 K 以上の高温域に限定しているものの、得られた Li イオンの拡散係数の外挿値が低温域の実験値を再現することが示されている。これは高温域と低温域でイオン伝導機構が等しいことを示唆している。一方、硫化物系電解質 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) は酸化物系電解質より約一桁高い拡散係数の計算値を示している。Li イオン密度分布の詳細な解析から、酸化物系では四面体サイトが完全に占有されるのに対し、硫化物系では四面体サイトに空孔が形成されることを明らかにしている。この結果は、硫化物系では Li 二個以上が協調的に動く機構だけでなく、一個単独で四面体サイトと格子間八面体サイトの間を動く機構も起こり得ることを示唆している。この両方の機構が起こり得ることが伝導キャリアの増大を招き、硫化物系での高イオン伝導の要因となっていると推測している。</p> <p>第 4 章では、さまざまな組成に対し網羅的に運用温度域（低温域）のイオン伝導度を予測するための新たな手法の開発を目的としている。高温域と低温域ではある程度の良い対応を示すが、いくつかの化合物では伝導度のアレニウスプロットにおいて相転移に起因すると予想される変曲点をもち、その場合 FPMD 計算の結果の単純な外挿では低温域の伝導度の予測が困難となる。そこで本研究では先ず、この変曲点が格子間サイトの Li イオンの規則－不規則転移に相当すると仮定し、クラスター展開法に基づく第一原理計算によって相転移温度を評価している。その結果、実験報告と傾向が一致することを確認している。高温域で伝導度が高く、かつ、相転移温度が低いことが低温域での高イオン伝導の必要条件といえるが、第一原理計算データのみでは低温域の伝導度の定量的予測には不十分である。従って本研究では次に、第一原理計算データと実験の伝導度データを入力し、機械学習によって未知の伝導度データを系統的に予測する手法を構築している。機械学習にはサポートベクター回帰モデルを採用し、第一原理計算データとして温度 1600 K での拡散係数、相転移温度、不規則構造の体積を評価している。この手法は構成元素や組成が異なる 72 化合物からなる LISICON 系酸化物群に適用され、温度 373 K でのイオン伝導度を系統的に予測した結果、γ 構造を有する Li_4GeO_4 が LISICON ($\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$) に比べて伝導度が約 5 倍に向上すると予測している。</p> <p>第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p> | | | |